

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-338542

(43)Date of publication of application : 07.12.2001

(51)Int.Cl. H01B 13/00
H01B 12/10

(21)Application number : 2000-157341 (71)Applicant : NATIONAL INSTITUTE FOR
MATERIALS SCIENCE

(22)Date of filing : 26.05.2000 (72)Inventor : TAKEUCHI TAKAO
TOMONO SHINYA
ASANO TOSHIHISA
WADA HITOSHI

(54) METHOD FOR MANUFACTURING Nb₃Al SUPERCONDUCTING MULTICORE WIRE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To manufacture a high performance Nb₃Al superconducting multicore cable that improves a critical temperature, upper critical magnetic field and critical current density in the method for manufacturing Nb₃Al superconducting multicore cable by the rapid heating and quenching transformation method.

SOLUTION: When a composite body in which an over saturated solid solution of bcc phase Nb-Al is dispersed in a Nb matrix is heated up rapidly in a first stage of a heating processing, the over saturated solid solution of the bcc phase Nb-Al regularized in the temperature rise process is made irregular in the first stage. The temperature of the adjacent reacted part is raised by using the reaction heat produced in the process of transformation of the irregular bcc phase to A15 phase and the irregularization of the bcc phase and produce a reactive transformation by an automatic progress on high temperature heat treatment due to propagation of high temperature transformation region and then control the formation of laminate fault in and a growth of crystal particles in the A15 phase, and then perform a second stage heat treatment in order to improve the long range regularity of the A15 phase.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.12.2000

[Date of sending the examiner's decision of

rejection]

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3588629

[Date of registration] 27.08.2004

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2001-338542
(P2001-338542A)

(43)公開日 平成13年12月7日(2001.12.7)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	データベース(参考)
H 0 1 B 13/00	5 6 5	H 0 1 B 13/00	5 6 5 F 5 G 3 2 1
12/10	Z A A	12/10	Z A A

審査請求 有 請求項の数9 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願2000-157341(P2000-157341)

(22)出願日 平成12年5月26日(2000.5.26)

(71)出願人 301023238
独立行政法人物質・材料研究機構
茨城県つくば市千現一丁目2番1号

(72)発明者 竹内 孝夫
茨城県つくば市千現1丁目2番1号 科学
技術庁金属材料技術研究所内

(72)発明者 伴野 信哉
茨城県つくば市千現1丁目2番1号 科学
技術庁金属材料技術研究所内

(72)発明者 浅野 稔久
茨城県つくば市千現1丁目2番1号 科学
技術庁金属材料技術研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 Nb₃Al超伝導多芯線の製造方法

(57)【要約】

【課題】 急熱急冷変態法によるNb₃Al超伝導多芯線の製造法において、臨界温度、上部臨界磁界、並びに臨界電流密度をともに改善して高性能なNb₃Al超伝導多芯線を製造する。

【解決手段】 Nbマトリックスにbcc相Nb-Al過飽和固溶体が分散した複合体を急加熱して第1段熱処理する際に、昇温過程で規則化したbcc相Nb-Al過飽和固溶体をその初期段階で不規則化させ、この不規則bcc相をA15相に変態させる際の反応熱を利用して隣接する未反応部分を昇温しbcc相の不規則化を促進しつつ高温の変態領域を伝播させて高温熱処理を自動的に進行させることによって反応変態を発生させ、これによりA15相の積層欠陥の生成と結晶粒の粗大化を抑制し、次いでA15相の長範囲規則度を改善するための第2段熱処理を行う。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 急熱急冷法によるNb₃Al超伝導多芯線の製造方法であって、Nbマトリックスにbcc相Nb-Al過飽和固溶体が分散した複合体を急加熱して第1段熱処理する際に、昇温過程で規則化したbcc相Nb-Al過飽和固溶体をその初期段階で不規則化させ、この不規則bcc相をA15相に変態させる際の反応熱を利用して隣接する未反応部分を昇温しbcc相の不規則化を促進しつつ高温の変態領域を伝播させて高温熱処理を自動的に進行させることによって反応変態を発生させ、これによりA15相の積層欠陥の生成と結晶粒の粗大化を抑制し、次いでA15相の長範囲規則度を改善するための第2段熱処理を行うことを特徴とするNb₃Al超伝導多芯線の製造方法。

【請求項2】 第1段熱処理の温度が850～1100℃で、その保持時間が1秒～1時間であることを特徴とする請求項1のNb₃Al超伝導多芯線の製造法。

【請求項3】 第2段熱処理の温度が650～800℃で、その保持時間が3～200時間であることを特徴とする請求項1または2のNb₃Al超伝導多芯線の製造法。

【請求項4】 Nbマトリックスに対するbcc相Nb-Al過飽和固溶体の体積比が0.1～3であることを特徴とする請求項1ないし3のいずれかのNb₃Al超伝導多芯線の製造法。

【請求項5】 bcc相Nb-Al過飽和固溶体が断面減少率で1～90%の成形加工を受けていることを特徴とする請求項1ないし4のいずれかのNb₃Al超伝導多芯線の製造法。

【請求項6】 Nbマトリックスにbcc相Nb-Al過飽和固溶体が分散した複合体の表面に安定化材としてCuがクラッド加工または電気メッキにより付与されていることを特徴とする請求項1ないし5のいずれかのNb₃Al超伝導多芯線の製造法。

【請求項7】 Nbマトリックスにbcc相Nb-Al過飽和固溶体が分散した複合体の内部に安定化材としてAgまたはCuがbcc相Nb-Al過飽和固溶体とNbの拡散バリアで隔離されていることを特徴とする請求項1ないし6のいずれかのNb₃Al超伝導多芯線の製造法。

【請求項8】 bcc相Nb-Al過飽和固溶体に元素Mが合金添加されてその組成がNb₃(Al_{1-x}M_x)_{1-y}で表記されるとき、添加元素Geの場合xが0.05～0.2、添加元素Siの場合xが0.05～0.15であることを特徴とする請求項1ないし7のいずれかのNb₃Al超伝導多芯線の製造法。

【請求項9】 Nbマトリックスにbcc相Nb-Al過飽和固溶体が分散した複合体がコイル状に巻かれていることを特徴とする請求項1ないし8のいずれかのNb₃Al超伝導多芯線の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この出願の発明は、Nb₃Al超伝導多芯線の製造方法に関するものである。さらに詳しくは、この出願の発明は、臨界温度T_c、上部臨界磁界B_{c2}、並びに臨界電流密度J_cをとともに改善することのできる、高性能、急熱急冷法によるNb₃Al超伝導多芯線の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術とその課題】急熱急冷Nb₃Al超伝導多芯線は、Nb₃Sn、NbTiのような一般的な超伝導線と比べ、高磁界における臨界電流密度特性と耐歪み特性に優れていることから、核融合炉や高エネルギー加速器などの超伝導線自身に大きな電磁力が加わる大型・応用超伝導機器への利用が期待されているものである。

【0003】従来は、ジェリーロールJ_R法またはロッド・イン・チューブRIT法Nb/Al複合多芯線を約1900℃のNb(Al)体心立方体固溶域まで急加熱したのち急冷してNb-25at%Al組成の過飽和固溶体Nb(Al)_{ss}フィラメントがNbマトリックス中に分散した複合線をいったん作製し、このNb(Al)_{ss}を700～800℃で等温・変態させてNb₃Al超伝導多芯線を製造していた。このようなNb₃Al超伝導多芯線は、変態によって生成するA15型Nb₃Alの結晶粒が数十nmのサイズで小さく、これらの結晶粒界が磁束線の主なピン止め中心として作用するためJ_cは極めて高いという特徴を有している。

【0004】また、Nb₃Al超伝導多芯線については、過飽和固溶体が室温で良好な成形加工性を有することを利用して、急冷後に安定化材としてCu箔をクラッド・圧接加工で付着させる外部安定化法が開発されている。クラッド加工での過飽和固溶体の変形が変態後のJ_cを2倍程度改善する特徴を有している。

【0005】しかしながら、Nb₃Al超伝導多芯線の製造のための従来の変態熱処理法では、Nb₃Al化合物のT_cで17.8K、また、抵抗遷移曲線の中点のB_{c2}(4.2K)で26Tが上限であった。また、クラッド加工での変形量が断面減少率で40%を越えると、J_cが劣化し始める。そして、40%程度の変形では、Cuと急冷処理線材の間の十分な密着性が得られず、界面の電気抵抗が高いためにCuは安定化材として十分に機能を果たしていなかった。

【0006】一方、T_cで18.3K以上またはB_{c2}(4.2K)で29T以上にするためには、1700～1900℃の高温でジェリーロールJ_R法またはロッド・イン・チューブRIT法Nb/Al複合多芯線を急熱急冷処理して不規則なA15型Nb₃Al相を直接拡散生成してそののち700～800℃で長範囲規則度を向上するための2次熱処理をすることが有効であることが見出されている。

【0007】しかしながら、この場合には、急冷後は機械的に脆弱なためクラッド加工によりCu安定材を付与することができないし、また、Nb₃Alの結晶粒が粗大化してしまうため低磁界側でのJ_cは大幅に劣化してしまうという欠点を有した。

【0008】そこで、この出願の発明は、以上のとおりの従来技術の問題点を解決し、急熱急冷変態法によるNb₃Al超伝導多芯線の製造法において、臨界温度、上部臨界磁界、並びに臨界電流密度をともに改善して高性能なNb₃Al超伝導多芯線を製造することのできる新しい方法を提供することを課題としている。

【0009】

【課題を解決するための手段】この出願の発明は、上記の課題を解決するものとして、第1には、急熱急冷法によるNb₃Al超伝導多芯線の製造方法であって、Nbマトリックスにbcc相Nb-Al過飽和固溶体が分散した複合体を急加熱して第1段熱処理する際に、昇温過程で規則化したbcc相Nb-Al過飽和固溶体をその初期段階で不規則化させ、この不規則bcc相をA15相に変態させる際の反応熱を利用して隣接する未反応部分を昇温しbcc相の不規則化を促進しつつ高温の変態領域を伝播させて高温熱処理を自動的に進行させることによって反応変態を発生させ、これによりA15相の積層欠陥の生成と結晶粒の粗大化を抑制し、次いでA15相の長範囲規則度を改善するための第2段熱処理を行うことを特徴とするNb₃Al超伝導多芯線の製造方法を提供する。

【0010】また、第2には、第1段熱処理の温度が850～1100℃で、その保持時間が1秒～1時間であることを特徴とするNb₃Al超伝導多芯線の製造法を、第3には、第2段熱処理の温度が650～800℃で、その保持時間が3～200時間であることを特徴とするNb₃Al超伝導多芯線の製造法を提供する。

【0011】そして、この出願の発明は、第4には、Nbマトリックスに対するbcc相Nb-Al過飽和固溶体の体積比が0.1～3であることを特徴とするNb₃Al超伝導多芯線の製造法を、第5には、bcc相Nb-Al過飽和固溶体が断面減少率で1～90%の成形加工を受けていることを特徴とするNb₃Al超伝導多芯線の製造法を、第6には、Nbマトリックスにbcc相Nb-Al過飽和固溶体が分散した複合体の表面に安定化材としてCuがクラッド加工または電気メッキにより付与されていることを特徴とするNb₃Al超伝導多芯線の製造法を、第7には、Nbマトリックスにbcc相Nb-Al過飽和固溶体が分散した複合体の内部に安定化材としてAgまたはCuがbcc相Nb-Al過飽和固溶体とNbの拡散バリアで隔離されていることを特徴とするNb₃Al超伝導多芯線の製造法を、第8には、bcc相Nb-Al過飽和固溶体に元素Mが合金添加されてその組成がNb_y(Al_{1-x}M_x)_{1-y}で表記され

るとき、添加元素Geの場合xが0.05～0.2、添加元素Siの場合xが0.05～0.15であることを特徴とするNb₃Al超伝導多芯線の製造法を、第9には、Nbマトリックスにbcc相Nb-Al過飽和固溶体が分散した複合体がコイル状に巻かれていることを特徴とするNb₃Al超伝導多芯線の製造法を提供する。

【0012】この出願の上記発明は、次のとおりの発明者による知見を踏まえて完成させたものである。

【0013】すなわち、この出願の発明者らは、急熱急冷変態法Nb₃Al線材の変態技術の最適化を図ってきた。その結果、従来の変態法では、過飽和固溶体の規則化反応とA15相への変態反応が競合して進行することが判明した。つまり、変態する前にbcc相過飽和固溶体が規則化すること、また、そのように規則化したbcc相からの変態はNb₃Al化合物の超伝導特性を劣化させることがある。bcc相が規則化してしまうと、はじめからある程度規則化したA15相が変態で生じ、そのようにして生成したA15相は積層欠陥を大量に含むためと推察される。発明者らは、昇温過程で規則化する過飽和固溶体も再度不規則化すればそのような超伝導特性の劣化が抑制できるはずと洞察し、従来より高温側の850℃～1100℃、好ましくは900℃から1050℃の一定温度まで急加熱して、過飽和固溶体の不規則化とそれからの変態を試みた。その結果、(1)そのような熱処理方法では、変態開始の直前まで過飽和固溶体は規則化していないこと、(2)試料自身が変態の反応熱のために試料温度が数十℃から数百℃も上昇すること、(3)核生成した変態は試料全体に直ちに伝搬すること、(4)変態が完了すると直ちに変態前の一定温度まで試料温度が下がることを見出した。

【0014】この出願の発明は、この現象(反応変態)を利用した前記のとおり新しい2段熱処理方法を提供するものである。

【0015】

【発明の実施の形態】この出願の発明は上記のとおりの特徴を有するものであるが、以下にその実施の形態について説明する。

【0016】なによりも、この出願の発明の急熱急冷法によって高性能なNb₃Al超伝導多芯線を製造するためには、bcc相Nb-Al過飽和固溶体のAl原子が不規則に固溶している状態からA15相に変態させることが肝要である。そのためには昇温中に規則化してしまう過飽和固溶体を先ず850℃以上の高温に保持して不規則化を図るとともに反応変態を利用してbcc相の不規則化を完璧なものにする必要がある。1段熱処理の温度としては過飽和固溶体の不規則化がはじまる850℃以上、好ましくは反応変態をいっそう高温・短時間で終了させる900℃以上にすることが望ましい。一方、1段熱処理の温度が高くなりすぎると保持時間が1秒より短くなり熱処理の制御が困難になるので、1段熱処理温

度は1100℃以下、好ましくは変態の反応熱でCu安定化材が融解しないように1050℃以下にすることが望ましい。また、変態したA15相の結晶粒の粗大化を抑制するためには1段熱処理時間を1時間より短くすることが望ましい。

【0017】反応変態をとともう第1段目の熱処理は、発熱が過飽和固溶体の不規則化を促進させて不規則過飽和固溶体からの変態を完全なものにする。したがって、過飽和固溶体の規則化が原因である熱伝導特性の劣化を抑制できる。

【0018】第1段熱処理において特徴的なことは、初期に不規則化したbcc相をA15相に変態させる際の前記反応熱が、隣接する未反応部分を昇温してbcc相の不規則化を促進しつつ高温の変態領域を伝播させて自動的に高温熱処理による反応変態が進行することである。

【0019】しかもいわゆる着火温度である望ましい範囲としての850℃-1100℃での1段熱処理の時間に超伝導特性が鋭敏に依存しないという特徴を有している。これは実用的な熱処理方法としては有利に働く。連続的な長尺線の反応変態処理する際に、1段熱処理の時間に起因する超伝導特性のばらつきが少ないと期待されるからである。この性質を利用して、パンケーキコイル状に巻いた過飽和固溶体・多芯線材を850℃-1050℃に急加熱し反応変態処理するワインド・アンド・リアクト法も適用が可能になる。

【0020】また、この変態熱処理法はGeやSiが第三元素として添加した過飽和固溶体の変態処理にも同様に効果を発揮する。

【0021】2段熱処理の温度としては長範囲規則度が改善するためには800℃以下であることが望ましい。ただし、2段熱処理温度が650℃より低くなると長範囲規則度の改善のために必要な熱処理時間が200時間以上になり製造コストが増大してしまう。しかしながら、800℃において長範囲規則度の改善には最低3時間以上必要である。

【0022】変態による発熱は反応に寄与しないNbマトリックスも昇温させるので、反応変態で変態領域を伝播させるには過飽和固溶体の体積率がある程度大きくなければならない。過飽和固溶体のNbマトリックスに対する体積比を0.1以上にすることが望ましい。ただし、全断面積当たりのJ_cを向上する観点からは、好ましくは0.3以上にすることが望ましい。一方、過飽和固溶体のNbマトリックスに対する体積比が3を越えると、急熱急冷処理時のNbマトリックスによる機械的補強が不十分になり過飽和固溶体・多芯線自身の製造が困難になる。

【0023】過飽和固溶体への加工歪みの付加は、反応変態を短時間の内に完了させ、過飽和固溶体をより高温に一瞬昇温させる。そのため積層欠陥のないA15相を

不規則過飽和固溶体から変態で生成することが出来、超伝導特性を大幅に改善する効果がある。そのためには1%以上の加工歪みが最低必要である。Cuクラッド加工において断面減少率で40~90%の変形を受けると、Cuと急冷材表面との電気的な界面抵抗が極めて小さくなり、安定化材として有効に働く。一方、加工歪みが90%を越えると過飽和固溶体フィラメントの異常変形（ソーセージング）が始まり、電流電圧特性のn指数やJ_c自体が劣化してしまう。

【0024】Bcc相過飽和固溶体へのGeおよびSi添加量がそれぞれ20at%、15at%を越えると、急冷する前のNb/A1合金複合体の加工性が劣化してしまう。一方、変態後のA15相に固溶したGeおよびSiが顕著な超伝導特性の向上を生じるにはそれぞれ最低5at%の添加とすることが望ましい。

【0025】反応変態の後で、たとえば650-800℃で2段目の熱処理を行うことにより長範囲規則度を改善すると、たとえばT_cが18.3K、B_{c2}(4.2K)が29Tとなって、従来変態法よりもそれぞれ0.5K、3Tも高い値が得られる。しかもこの反応変態は短時間で終了するため、結晶粒の粗大化が抑制できる。その結晶、高温で不規則A15相を直接拡散生成するのと対照的に、低磁界側でのJ_cも劣化しない。結局、従来変態法のJ_c-B特性をそのまま3Tだけ高磁界側に平行移動したJ_c-B特性を特徴とする高性能・急熱急冷法Nb₃A1超伝導多芯線が製造できる。

【0026】特筆すべきは、急冷材の変形量が断面減少率で90%までJ_cが劣化せず、むしろ変形量が大きくなるほどT_c、B_c、J_cのいずれの臨界値も改善されることである。これまで過飽和固溶体を加工して機械的歪みを与えると、A15相への変態を促進すると同時に700-800℃での変態処理では過飽和固溶体の規則化も促進していた。したがって、40%以上の加工歪みを付加すると過飽和固溶体の規則化が顕著になってJ_cを劣化させていた。しかし、たとえばこの発明のような850℃-1100℃の変態処理では昇温過程で規則化した過飽和固溶体を再び不規則化することができ、加工歪みによるJ_cの劣化が生じない。したがって、Cuクラッドの加工の変形量を大きくできる。これによりCuとの密着性を改善し安定化材としての機能を大幅に改善できる副次的効果も得られる。

【0027】以上のとおり、この出願の発明は、発明者によって新たに見出された反応変態現象を利用した新しい2段熱処理方法を提供するものである。この反応変態法では、1段目の熱処理において、発熱が過飽和固溶体の不規則化を促進させて不規則過飽和固溶体からの変態を完全なものにする。したがって、過飽和固溶体の規則化が原因である超伝導特性の劣化を抑制できる。反応変態の後でたとえば650-800℃で2段目の熱処理を行うことにより長範囲規則度を改善すると、従来の変態

法の場合と比較して、 J_c - B特性の勾配を低下させずにそのまま、たとえば3 Tも高磁界側にシフトできる。これにより4.2 K運転での1 GHz NMRマグネットの製造が可能になる。

【0028】また、この出願の発明の方法は、安定化材としてCuをクラッド加工で付与した急熱急冷Nb₃Al線材の高磁界特性に特に有効である。これまでの変態法では、 J_c を最適化するためにクラッド加工率を断面減少率で40%以上にすることができず、そのため、Cuと急冷材料と機械的、電気的密着性が必ずしも十分でなかった。

【0029】これに対し、この発明の方法では、密着性が改善する従来より大きな加工度90%まで、 J_c も加工度とともに向上する。したがって、この発明ではCuクラッド線材の超伝導特性の改善に加え、界面抵抗の低減による安定性の向上も同時に達成できる。

【0030】高温での熱処理の後で低温で長範囲規則度の改善を目的に2度目の熱処理を行う、いわゆる2段階熱処理そのものは、Nb/Al複合体を直接拡散反応してNb₃Alを製造する場合の1つの熱処理方法として確立されている。しかし、この出願の発明において、1段目の熱処理で変態に伴う発熱を過飽和固溶体の不規則化に利用することや、変態領域の伝搬を利用して自動的に進行させる高温短時間の熱処理はきわめて独創的なものと言える。

【0031】反応変態法を利用した急熱急冷法による高性能Nb₃Al超伝導多芯線の製造法では、Nbマトリックスにbcc相Nb-Al複合体を急熱急冷することにより作成される。発明の実施例としては主にシェリーロールJR法とロッドインチューブRIT法で作製したNb/Nb(Al)_{ss}複合体について記述するが、クラッドチップ押し出し法、粉末押し出し法で作成したNb/Al複合体を急熱急冷した場合についても全く同様の効果が得られる。

【0032】そこで以下に実施例を示し、さらに詳しく説明する。もちろんこの出願の発明は以下の例によって限定されることはない。

【0033】

【実施例】<実施例1>JR法Nb/Al複合体を急熱急冷して作成したNbマトリックスにbcc相Nb-Al過飽和固溶体が分散した複合線（線径1.24 mm）を、1000℃で1分間の1段階熱処理を施し、次いで800℃で10時間の2段階熱処理を行った。なお、反応変態は1000℃に保持してから30秒後に生じた。表1に示すように、従来の変態法で作成した標準試料2と比較して、 T_c 、 B_{c2} （4.2 K）、 J_c が大幅に向上している。

<実施例2>JR法Nb/Al複合体を急熱急冷して作成したNbマトリックスにbcc相Nb-Al過飽和固溶体が分散した複合線を平ロールで圧延加工した平角線

（断面減少率30%および90%）10 cmを、1段階熱処理として1000℃に保持したコールドファーンネス炉の中に1分間挿入すると、実施例1より早くそれぞれ約10秒と6秒後に、図1に示すように片端で着火した変態領域（A）がもう一方の端に向かって約2秒間で伝播し、高温短時間熱処理を自動的に終了した。試料の各部分が実際に昇温されている時間は0.3秒以内であった。このようにして1段階熱処理した試料を800℃で10時間で2段階熱処理すると、表1に示すように、通常の変態法で熱処理した試料と比べて、超伝導特性が格段に向上する。

【0034】標準試料3、4から判るように通常の変態法では過飽和固溶体の変形量の最適値が30~40%である。しかし、表1の実施例1、2-1、2-2を比較して明らかなように、この発明の場合は、過飽和固溶体の変形量が多いほど超伝導特性が改善するという重要な特徴を有している。その理由として、通常の変態法では昇温中に過飽和固溶体の規則化が進行し、変形量が多いほどその規則化が顕著になることが考えられる。ただし、過飽和固溶体の変形は変態を促進する効果もあり、そのため従来は変形量が30~40%程度で超伝導特性が最適になっていた。図2に示すように、従来の700℃や800℃での変態熱処理ではbcc相の（100）面および（111）面の禁制反射が観察され、過飽和固溶体の規則化が変態が生じる前に完了していることが判る。一方、1000℃の1段階熱処理においては、着火する直前の4秒間熱処理した試料についてX線回折で調べるとbcc相の（100）面および（111）面の禁制反射が現れない。すなわち、1000℃では規則化したbcc相が温度の上昇とともに再度不規則化していると考えられる。さらに反応変態によって不規則bcc相からA15相への変態を完全なものにするため、積層欠陥を含まないA15相の生成が可能になり、超伝導特性が著しく向上すると考えられる。

【0035】

【表1】

	標準試料 1	標準試料 2	標準試料 3	標準試料 4	実施例 1	実施例 2-1	実施例 2-2	実施例 2-3
過飽和固溶体の Nb に 対する体積比	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25
安定化材	-	-	Cu クラッド	Cu クラッド	-	-	-	-
過飽和固溶体の変形量	-	-	30%	70%	-	30%	70%	70%
1 段熱処理	800°Cx5 分	800°Cx10h	800°Cx10h	800°Cx10h	1000°Cx60sec	1000°Cx60sec	1000°Cx60sec	1000°Cx4sec
1 段熱処理後の生成相	規則化 bcc A15	A15	A15	A15	A15	A15	A15	不規則 bcc
反応変露の有無 (開始 時間)	無し	無し	無し	無し	有り (30 秒)	有り (10 秒)	有り (6 秒)	無し
2 段熱処理	-	-	-	-	800°Cx10h	800°Cx10h	800°Cx10h	800°Cx10h
Tc (K)	12	17.8	17.8	17.4	18.1	18.2	18.3	17.8
Be2 (4.2K)	11	26	26.5	25	28	28.5	29	26
Jc (4.2K) at 20T (A/mm ²)	0	230	345	240	500	600	650	240
Jc (4.2K) at 24T (A/mm ²)	0	14	20	11	100	140	180	15

【0036】＜実施例3＞JR法Nb/A1複合体を急熱急冷して作成したNbマトリックスにbcc相Nb-A1過飽和固溶体が分散した複合線を平ロールで圧延加工した平角線を、900℃に急加熱して5分熱処理した後、800℃で10時間熱処理した。表2に示したよう

に、実施例2と比較して着火温度が低い、Tcで18.1K、Be2 (4.2K)で27.5Tが得られている。

＜実施例4＞断面減少率が30%と70%でクラッド加工により安定化材のCuを付与した平角線を1000℃の1段熱処理を行った。Cuの熱容量が大きいため表面温度の昇温として観察される反応変態開始時間は、安定化材が付着していない試料と比べて若干遅くなる。しかし、Cuが付与されていない試料と比べると超伝導特性は若干劣るものの、表2に示したように、前記の標準試料と比べると超伝導特性の向上は十分現れている。

【0037】また、2段熱処理温度を700℃まで下げることにより高磁界特性が若干向上する。

＜実施例5＞実施例3と形状が同じ平角線を900℃に急加熱して5分間熱処理した後、800℃で10時間熱処理した。表2に示したように、着火温度が実施例3と同様に実施例2と比べて低い、Nbマトリックスに対する過飽和固溶体の体積比が2.0と大きくなっている分、実施例3と比較して超伝導特性が向上している。

【0038】

【表2】

	実施例3	実施例4-1	実施例4-2	実施例4-3	実施例5
体積比	1.25	1.25	1.25	1.25	2.0
安定化材	—	Cuクラッド	Cuクラッド	Cuクラッド	—
過飽和固溶体の変形量	70%	30%	70%	70%	70%
1 段熱処理	900°Cx5分	1000°Cx90秒	1000°Cx90秒	1000°Cx90秒	900°Cx5分
1 段熱処理後の生成相	A15	A15	A15	A15	A15
反応変態の有無 (開始時間)	有り (30秒)	有り (35秒)	有り (40秒)	有り (40秒)	有り (30秒)
2 段熱処理	800°Cx10h	800°Cx10h	800°Cx10h	700°Cx60h	800°Cx10h
T _c (K)	18.1	18.1	18.25	18.27	18.2
B _{c2} (4.2K)	27.5	27.5	29	29	28.5
J _c (4.2K) at 20T (A/mm ²)	500	530	650	650	610
J _c (4.2K) at 24T (A/mm ²)	100	100	160	170	130

【0039】＜実施例6＞高温で直接拡散生成されるA15相にGeやSiを添加すると、T_cが20KまたはB_{c2}(4.2K)が35Tを超えることが報告されている。しかし、RIT法Nb/A1-15at%Ge複合線を急冷して作成した3元系Nb-A1-Ge過飽和固溶体を、従来の変態熱処理を施しても、T_cは18.2Kが限界で、2元系の場合と同様に、昇温途中でbcc相の規則化が顕著に生じるために超伝導特性が劣化していたと考えられる。1段熱処理条件として100°Cで1分間の熱処理を行うと、反応変態が生じた。これを80

0°Cで10時間の2段熱処理を施すと、T_cは18.9Kに向上した。これより、3元系の過飽和固溶体の変態にもこの出願の発明が有効であることが判った。

＜実施例7＞線材長が3mのCuクラッド加工・過飽和固溶体多芯線をアルミナ繊維で被覆し、これを外径が30mmのステンレスボビンにソレノイド状に巻き込み、窒素ガスを用いて1000°Cに保持された流動層炉で5分間の1段熱処理を行った。次いで800°Cで10時間の2段熱処理を行った。T_cで18.1Kの値が得られており、コイル形状でも反応変態による超伝導特性が改善する効果が確認された。

【0040】

【発明の効果】以上詳しく説明したとおり、この出願の発明の方法による反応変態法を利用した超伝導特性の高性能化は、極めて顕著である。そして、これまでの安定化に関する技術をそのまま利用できるばかりでなく、外部安定化技術に関してはむしろそれまでの密着性に関する欠点を改善するという、優れた特徴を有している。この発明により、1GHz NMRマグネットを4.2Kで運転することも可能になる。

【0041】超伝導特性においては、実用線材として使用されているNb₃Snの2倍以上の臨界電流密度を示し、耐歪み特性においても優れている。現在使用されているNb₃Sn線材の領域の大部分で置き換えられる可能性が高い。また核融合炉や高エネルギー加速器などの大型超伝導システムの強磁場化を可能にし、システム全体のコンパクト化したがって建設費の大幅な低減を実現するものと期待される。

【図面の簡単な説明】

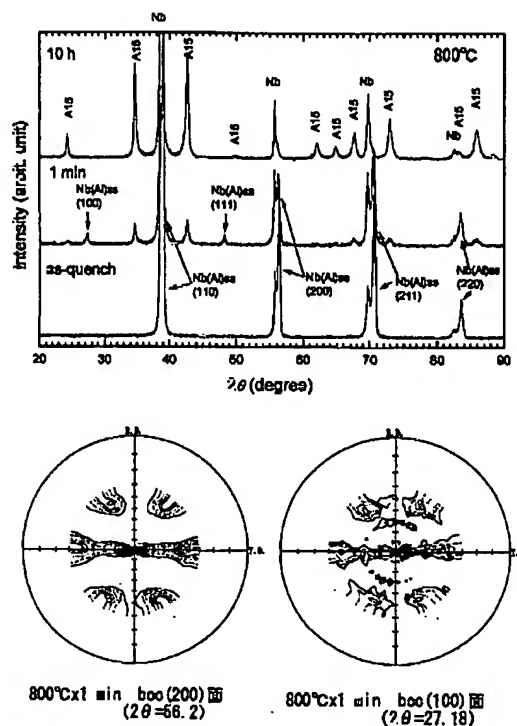
【図1】Nbマトリックスにbcc相過飽和固溶体が分散した線をテープ状に平角成形し、これを1000°Cに保持されたゴールドファーネス加熱部の中に挿入して1分間の熱処理を行った際に観察された反応変態の様子を示した図である。左端で着火すると、昇温した変態領域(A)は約2秒で10cm離れた右端に伝播し、高温短時間熱処理が自動的に終了する。

【図2】Nbマトリックスにbcc相過飽和固溶体が分散した線をテープ状に平角成形し、これを800°Cで1分および10時間で熱処理したときのX線回折図である。1分間熱処理するとbcc相の禁制反射である(100)面と(111)面の回折線が現れる。bcc相(100)面と(200)面の極点図形が一致しており、2θが27.18度の回折ピークがbcc相の禁制反射であることが判る。したがって、通常の変態法では、過飽和固溶体が先ず規則化し、それからA15相に変態する。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 和田 仁
茨城県つくば市千現1丁目2番1号 科学
技術庁金属材料技術研究所内

Fターム(参考) 5G321 AA11 BA99 DC04 DC32 DC33
DC35